

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0063399 (43) 공개일자 2016년06월03일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C11D 3/386</i> (2006.01) <i>C11D 1/02</i> (2006.01) <i>C11D 11/00</i> (2006.01) <i>C11D 3/37</i> (2006.01) <i>C12N 9/96</i> (2006.01) (52) CPC특허분류 <i>C11D 3/38663</i> (2013.01) <i>C11D 1/02</i> (2013.01) (21) 출원번호 10-2016-7012323 (22) 출원일자(국제) 2014년10월09일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2016년05월11일 (86) 국제출원번호 PCT/EP2014/071611 (87) 국제공개번호 WO 2015/055491 국제공개일자 2015년04월23일 (30) 우선권주장 102013017047.8 2013년10월15일 독일(DE)	(71) 출원인 헨켈 아게 운트 코. 카게아아 독일 40589 뒤셀도르프 헨켈스트라쎄 67 프라운호퍼-게젤샤프트 쉐어 퍼르더룽 데어 안게 반덴 포르슘에.파우. 독일 데-80686 뮌헨 한자스트라쎄 27체 (72) 발명자 헬무트, 헨드릭 독일 40237 뒤셀도르프 그라펜베르거 알레 155 보데, 니콜 독일 40212 뒤셀도르프 바그너슈트라쎄 3 (뒷면에 계속) (74) 대리인 양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **계면활성제를 함유하는 수성 시스템에서의 효소의 안정화**

(57) 요약

본 발명은 물 및 계면활성제를 함유하는 세제 또는 세정 제제에서의 효소 성능의 강화, 또는 적어도 저장 후의 그의 보존에 관한 것이다. 이는 N-비닐 피롤리돈을 N-비틸 카프로락탐, N-비닐 피페리돈, N-비닐 숙신이미드, N-비닐 글루타르이미드, N-비닐아세트아미드, N-알킬-N-비닐아세트아미드, N-비닐포름아미드, N-알킬-N-비닐포름아미드, 디알킬 아크릴아미드 및 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택되는 공-단량체와 중합시키는 것에 의해 수득될 수 있는 중합체의 사용에 의해 실질적으로 달성된다.

(52) CPC특허분류

C11D 11/0017 (2013.01)

C11D 11/0023 (2013.01)

C11D 11/0094 (2013.01)

C11D 3/3776 (2013.01)

C11D 3/3869 (2013.01)

C12N 9/96 (2013.01)

(72) 발명자

오코넬, 티모시

독일 40547 뒤셀도르프 페터-로스-슈트라쎈 16

베버, 토마스

독일 41541 도르마겐 헤렌베크 7 베

라우프스, 브리안

독일 41363 위헨 팔러슈트라쎈 37 데

포켄로트, 잉가 케르슈텐

독일 40597 뒤셀도르프 베로데슈트라쎈 107

라셰브스키, 안드레

독일 14469 포츠담 암 잔트베르크 16

비셰르호프, 에릭

독일 14469 포츠담 카이저-프리드리히-슈트라쎈
121 엠

페흐, 미하엘

독일 14471 포츠담 마이바흐슈트라쎈 7

명세서

청구범위

청구항 1

액체 수-함유 및 계면활성제-함유 세제 또는 세정 제제 중에서

- 효소의 성능을 향상시키기 위한, 및/또는
- 효소를 안정화시키기 위한, 및/또는
- 효소 분해를 늦추기 위한, 및/또는
- 효소 분해를 방지하기 위한,

N-비닐피롤리돈을 N-비틸카프로락탐, N-비닐피페리돈, N-비닐숙신이미드, N-비닐글루타르이미드, N-비닐아세트아미드, N-알킬-N-비닐아세트아미드, N-비닐포름아미드, N-알킬-N-비닐포름아미드, 디알킬 아크릴아미드 및 상기 화합물들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택되는 공단량체와 중합시키는 것에 의해 수득가능한 중합체의 용도.

청구항 2

제1항에 있어서, 중합체가 응집 파라미터 X_{ag} 를 가지며, X_{ag} 가 > 4 mN/m이고, 특히 X_{ag} 가 5 mN/m 내지 8 mN/m의 범위인 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 중합체가 1000 g/mol 내지 500,000 g/mol, 특히 1100 g/mol 내지 150,000 g/mol 범위의 평균 분자량을 갖는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체가 단량체 N-비닐피롤리돈 유래의 단위 이외에, 1종의 다른 단량체 유래 단위로 구성되며, 99:1 내지 1:99, 특히 97:3 내지 70:30의 중량비로 2종의 언급된 단위를 갖는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 제제가 0.1 중량% 내지 10 중량%, 특히 0.5 중량% 내지 2 중량%의 중합체를 함유하는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 효소가 프로테아제, 아밀라제, 리파제, 셀룰라제, 헤미셀룰라제, 만난아제, 펙틴-절단 효소, 탄나제, 크실라나제, 크산타나제, β -글루코시다제, 카라기나제, 퍼히드롤라제, 옥시다제, 옥시도리덕타제 및 이들의 혼합물, 특히 프로테아제, 아밀라제 및 리파제, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 제제가 1×10^{-8} 중량% 내지 5 중량%, 특히 0.001 중량% 내지 3 중량%의 활성 단백질의 양으로 효소를 함유하며, 제제가 1종 초과 효소를 함유하는 경우, 별도로 취해지는 각 함유 효소가 제시된 양으로 존재할 수 있는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 제제가 0.1 중량% 내지 20 중량%, 특히 2 중량% 내지 15 중량%의 합성 음이온성 계면활성제를 함유하는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 9

제8항에 있어서, 알칼리 C₁₀₋₁₃ 알킬벤젠 술포네이트, 특히 알킬 기가 선형인 알칼리 C₁₀₋₁₃ 알킬벤젠 술포네이트가 단독 합성 음이온성 계면활성제로서 또는 합성 음이온성 계면활성제의 총량 중의 일부로서 사용되는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 제제가 10 중량% 내지 90 중량%, 특히 60 중량% 내지 80 중량%의 물을 함유하는 것을 특징으로 하는 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 텍스타일의 세척 또는 경질 표면의 세정에 사용되는 수-함유 및 계면활성제-함유 세제 또는 세정 제제 중 효소의 성능을 강화하거나, 또는 저장 후에는 적어도 유지하기 위한 특정 중합체의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 세제 또는 세정 제제는 종종 그의 세척 또는 세정 성능을 증가시키기 위하여 1종 이상의 효소, 대개는 다수의 효소들을 함유한다. 이와 같은 경우에 빈번하게 사용되는 효소는 프로테아제, 리파제, 아밀라제, 셀룰라제 및 만난아제이다.

[0003] 특히 효소 활성 물질이 용해되거나 현탁된 형태로 존재하는 액체 세제 및 세정 제제에서는, 효소들의 다른 성분 및/또는 서로와의 직접적인 접촉으로부터 액체 배합물 중 효소의 저장 안정성에 부정적인 영향을 주는 바람직하지 않은 상호작용이 야기될 수 있다. 이에 따라 예를 들면 단백질분해 효소는 액체 세제 또는 세정 제제에 존재하는 다른 효소, 예컨대 아밀라제, 리파제 또는 셀룰라제는 물론, 특히 바람직하지 않은 경우에는 자기 자신도 분해하는 것으로 알려져 있다. 효소가 그의 1차 구조의 파괴에 의해 붕괴되지 않는 경우라 할지라도, 다른 세제 및 세정 제제 성분의 효과로 인하여 효소 3차 구조의 접힘의 변화가 발생할 수 있다. 결과적으로, 저장 시간이 증가하면서, 효소 특유의 오염물과 관련한 제제 세정 성능의 시간 경과에 따른 상실이 관찰된다. 수성 시스템에서 효소 불활성화로 이어질 수 있는 세제 및 세정 제제 성분에는 합성 음이온성 계면활성제, 특히 알킬벤젠 술포네이트 유형의 것들이 포함된다.

[0004] 세제에서의 폴리(N-비닐피롤리돈)의 사용에 대해서는 공지되어 있다. 이에 따라 예를 들면 국제 특허 출원 WO 2011/001173 A1호는 셀룰라제 0.01 내지 5 중량%, 그리고 20,000 g/mol 내지 60,000 g/mol의 평균 분자량을 가지는 폴리(N-비닐피롤리돈) 및/또는 그의 염 0.01 내지 5 중량%를 함유하는 액체 세제에 대해 기술하고 있다. 국제 특허 출원 WO 97/29139 A1호에는, 제자리에서 제조되는 1-비닐-3(E)-에틸리덴 피롤리돈일 수도 있는 0.5 내지 7 중량%의 가교결합체의 존재하에 제조될 수 있으며, 10 내지 50 중량%의 N-비닐카프로락탐 및 50 내지 90 중량%의 N-비닐피롤리돈을 포함하는 가교결합 중합체가 공지되어 있다. 그와 같은 가교결합 중합체는 맥주로부터 폴리페놀을 여과하는 데에 적합하다. N-비닐카프로락탐 단독중합체, 및 예를 들면 N-비닐피롤리돈과 같은 소량의 다른 단량체와의 공중합체의 오염물 제거 효과에 대해서는 유럽 특허 출원 EP 0 181 204 A2호에 공지되어 있다. 그와 같은 중합체들이 특히 폴리에스테르로 제조된 섬유에 코팅 물질로 적용됨으로써 발오 효과를 달성할 수도 있다는 것은 유럽 특허 출원 EP 0 181 205 A2호에 공지되어 있다. US 특허 출원 US 2002/0177542호에는, 40 이상의 K 값을 가지는 효과적인 발오 및 직물-유연량의 N-비닐카프로락탐 단독중합체를 함유하는 세제가 공지되어 있다. 국제 특허 출원 WO 2004/014326 A1호는 아미노 및 히드록시기를 가지는 실리콘 유도체, 그리고 100,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol의 평균 분자량 및 0.6 내지 4 mEq/g의 전하 밀도를 가짐으로써 특히 N-비닐피롤리돈/알킬아미노아크릴레이트/N-비닐카프로락탐 공중합체로 명명되며 그의 컨디셔닝 효과로 인하여 거기에 사용되는 수용성 양이온성 중합체를 함유하는 음이온성 계면활성제-함유 샴푸에 대해 기술하고 있다. 국제 특허 출원 WO 2013/034438 A1호에는, N-비닐카프로락탐, N-비닐피롤리돈, N-비닐피페리돈, N-비닐숙신이미드, N-비닐글루타르이미드, N-비닐아세트아미드, N-알킬-N-비닐아세트아미드, N-비닐포름아미드, N-알킬-N-비닐포름아미드 또는 상기 공단량체들 중 2종 이상의 혼합물의 중합에 의해 수득가능한 중합체가 특히 표백제-민감성 또는 효소-민감성 오염물과 관련한 텍스타일의 세척 또는 경질 표면의 세정에서 세제 또는 세정 제제의 일차적인 세척력을 강화한다는 것이 공지되어 있다.

발명의 내용

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0005] 놀랍게도, 소정 N-비닐피롤리돈-함유 중합체가 상기 언급된 효소 안정성 향상 목표를 달성하는 데에 기여한다는 것이 발견되었다.
- [0006] 본 발명의 주제는
- [0007] 액체 수-함유 및 계면활성제-함유 세제 또는 세정 제제 중에서
- [0008] - 효소의 성능을 향상시키기 위한, 및/또는
- [0009] - 효소를 안정화시키기 위한, 및/또는
- [0010] - 효소 분해를 늦추기 위한, 및/또는
- [0011] - 효소 분해를 방지하기 위한,
- [0012] N-비닐피롤리돈을 N-비틸카프로락탐, N-비닐피페리돈, N-비닐숙신이미드, N-비닐글루타르이미드, N-비닐아세트아미드, N-알킬-N-비닐아세트아미드, N-비닐포름아미드, N-알킬-N-비닐포름아미드, 디알킬 아크릴아미드 및 상기 화합물들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택되는 공단량체와 중합시키는 것에 의해 수득가능한 중합체의 용도이다.
- [0013] 거명된 단량체들에서의 알킬 기는 바람직하게는 1 내지 10개의 C 원자, 특히 1 내지 3개의 C 원자를 가지며, 선형이거나, 또는 단일 또는 임의적으로는 다중인 분지형일 수 있는데; 메틸 기가 특히 바람직하다. 본 발명에 따라 사용되는 중합체는 바람직하게는 가교결합되지 않는다. 상기 중합체는 바람직하게는 단량체 N-비닐피롤리돈 유래의 단위 이외에, 1종의 다른 단량체 유래 단위로 구성되며, 99:1 내지 1:99, 특히 97:3 내지 70:30의 중량비로 2종의 언급된 단위를 포함한다.
- [0014] 상기 중합체성 활성 물질은 바람직하게는 1000 g/mol 내지 500,000 g/mol, 특히 1100 g/mol 내지 150,000 g/mol 범위의 평균 분자량을 가진다 (이하, 평균 분자량은 수 평균을 지칭함).
- [0015] 본 발명에 의하면, 특히 장기간 저장의 경우에서 지속적으로 향상된 세척 또는 세정 성능을 가지는 효소-함유, 계면활성제-함유 및 수-함유 액체 세제 또는 세정 제제가 성공적으로 제공된다.
- [0016] 바람직하게는, 상기 중합체는 특히 선형 알킬벤젠 술포네이트와 같은 음이온성 계면활성제와 상호작용을 나타내는데, 이는 계면활성제-중합체 응집체의 형성에 기인할 수 있다. 이러한 효과는 표면 장력 또는 계면 장력을 측정함으로써 중합체의 존재에 의해 표면 장력 또는 계면 장력이 증가됨을 측정하는 것에 의해 입증될 수 있다. 이와 같은 증가는 세정 활성을 가지는 응집체가 용액 중에 형성되며, 그에 따라 더 적은 계면활성제가 계면에 존재한다는 사실에 기인하는 것일 수 있다. 응집 파라미터 X_{ag} 를 측정하기 위해서는, 중합체 0.2 g/L의 부재 및 존재하에서 예를 들면 디스포닐(Disponil)[®] LDBS 55 또는 말론(Marlon)[®] A360이라는 상표명으로 구입가능한 것과 같은 선형 C₁₀₋₁₃ 알킬벤젠 술포네이트 0.12 g/L 수용액의 표면 장력 γ 를 측정 후, 중합체 부재하에서의 값을 중합체 존재하에서의 값으로부터 차감한다:
- [0017]
$$X_{ag} = \gamma_1 (\text{계면활성제} + \text{중합체}) - \gamma_2 (\text{계면활성제})$$
- [0018] 표면 장력은 예를 들면 라우다(Lauda) 사 (라우다-코니히쇼펜 소재)의 TE3 고리/플레이트 장력계를 사용하는 두-노위 고리법(Du-Nouey ring method)에 의해 측정될 수 있다. 이와 같은 목적으로, 예를 들면 비틀림 동력계에 구비되어 있는 금속제 고리가 용액 표면 아래에 고리가 위치되도록 계면활성제-중합체 용액에 침지된다. 다음에, 용액으로부터 고리가 천천히 당겨지고, 비틀림 동력계를 사용하여 액체 필름이 인열되기 직전에 측정 고리에 가해지는 힘이 측정된다. 표면 장력은 알려져 있는 고리의 직경 및 파단력(breakaway force)으로부터 계산될 수 있다.
- [0019] 대안적으로, 응집 파라미터 X_{ag} 는 예를 들면 라우다 사 (라우다-코니히쇼펜 소재)의 TVT2 액적 부피 장력계를 사용하여 수행될 수 있는 액적 부피 장력측정법으로 동적 계면 장력을 측정하는 것에 의해 측정될 수 있다. 이와 같은 목적으로, 중합체 0.2 g/L의 부재 및 존재하에, 중공 바늘로부터 상기 언급된 선형 C₁₀₋₁₃ 알킬벤젠 술포네이

트의 0.12 g/L 수용액으로 이소프로필 미리스테이트가 가압된다. 액적 부피를 측정하는 것은 동적 표면 장력의 계산을 가능케 하는데, 액적 부피는 1분 후에 측정된다. 중합체 부재하에서의 값을 중합체 존재하에서의 값으로부터 차감하고, 결과에 표준화 계수 3을 곱한다:

$$X_{ag} = 3 \times [\gamma_{1\text{계면}} (\text{계면활성제} + \text{중합체}) - \gamma_{2\text{계면}} (\text{계면활성제})]$$

상기 측정들은 매 경우 25 °C에서 pH 8.5로 조정된 측정 용액을 사용하여 수행된다. > 1 mN/m의 응집 파라미터 X_{ag} , 바람직하게는 > 4 mN/m, 특히 5 mN/m 내지 8 mN/m 범위의 X_{ag} 가 발생하는 중합체가 특히 바람직하다.

본 발명에 따라 사용되는 활성 물질은 에틸렌계 불포화인 2중 이상 단량체의 자유-라디칼 중합에 의해 단순한 방식으로 제조될 수 있는데, 그것은 바람직하게는 랜덤 공중합으로 수행된다. 그러나, 원할 경우, 비닐피롤리돈 단위 및 공단량체 단위의 블록, 및 임의적으로 다른 공단량체의 다른 블록이 중합체에 존재할 수도 있다.

중합체성 활성 물질이 세제 또는 세정 제제의 성분으로서 액체에 도입되는 경우, 본 발명에 따라 달성되는 효소-안정화 효과는 세척 또는 세정 과정 범위 내에서 현저해 질 수 있는데, 여기서 액체 중 중합체성 활성 물질의 농도는 바람직하게는 0.01 g/L 내지 0.5 g/L, 특히 0.02 g/L 내지 0.2 g/L의 범위이다.

본 발명에 따라 달성되는 효소-안정화 효과는 1종의 효소는 물론, 다수 효소의 사용시에도 발생한다. 원칙적으로, 선행 기술에서 확립되어 있는 모든 효소가 이와 관련하여 사용될 수 있다. 바람직하게는, 그것은 세제 또는 세정 제제 중에서 촉매촉진 활성을 나타낼 수 있는 1종 이상의 효소, 특히 프로테아제, 아밀라제, 리파제, 셀룰라제, 헤미셀룰라제, 만난아제, 펙틴-절단 효소, 탄나제, 크실라나제, 크산타나제, β -글루코시다제, 카라기나제, 퍼히드롤라제, 옥시다제, 옥시도리덕타제 및 이들의 혼합물이다. 바람직한 가수분해 효소에는 구체적으로 프로테아제, 아밀라제 특히 α -아밀라제, 셀룰라제, 리파제, 헤미셀룰라제 특히 펙티나제, 만난아제, β -글루카나제 및 이들의 혼합물이 포함된다. 프로테아제, 아밀라제 및/또는 리파제, 및 이들의 혼합물이 특히 바람직하며, 리파제가 매우 특히 바람직하다. 이러한 효소들은 원칙적으로는 자연 기원의 것인데; 자연 분자를 바탕으로 하는 개선된 변이들이 세제 및 세정 제제에서의 용도로 가용하므로, 사용하기에 바람직하다.

본 발명의 영역 내에서 사용될 수 있는 상이한 효소 종류의 예를 하기한다:

특히 그의 트리글리세리드-절단 활성으로 인하여 존재함은 물론 적합한 전구체로부터 제자리로 과산을 생성시키기도 하는 사용가능한 리파제 (트리아실글리세롤 아실히드롤라제, EC 3.1.1.3) 또는 큐티나제의 예는 원래 *휴미콜라 라누기노사*(*Humicola lanuginosa*) (*서모마이세스 라누기노수스*(*Thermomyces lanuginosus*))로부터 수득가능한 리파제, 또는 상응하여 추가적으로 개발된 리파제, 특히 아미노산 치환 D96L을 가지는 것들이다. 이들은 예를 들면 노보자임스(Novozymes) 사에 의해 리폴라제(Lipolase)[®], 리폴라제[®]울트라(Ultra), 리포프라임(LipoPrime)[®], 리포자임(Lipozyme)[®] 및 리펙스(Lipex)[®]라는 상표명으로 시판되고 있다. 또한, 예를 들면 원래 *푸사리움 솔라니 피시*(*Fusarium solani pisi*) 및 *휴미콜라 인솔렌스*(*Humicola insolens*)로부터 단리되는 큐티나제가 사용될 수 있다. 유사하게 사용가능한 리파제들은 아마노(Amano) 사로부터 리파제(Lipase) CE[®], 리파제 P[®], 리파제 B[®] 또는 리파제 CES[®], 리파제 AKG[®], 바실루스 종(*Bacillus* sp.) 리파제[®], 리파제 AP[®], 리파제 M-AP[®] 및 리파제 AML[®]이라는 명칭으로 입수될 수 있다. 예를 들면, 최초 효소가 원래 *슈도모나스 멘도시나*(*Pseudomonas mendocina*) 및 *푸사리움 솔라니이*(*Fusarium solanii*)로부터 단리되었던 제넨코르(Genencor)사의 리파제 또는 큐티나제가 사용될 수 있다. 언급될 수 있는 다른 중요한 시중의 제품으로는 원래 기스트-브로카데스(Gist-Brocades)사에 의해 시판되었던 제형물 M1 리파제[®] 및 리포맥스(Lipomax)[®], 그리고 리파제 MY-30[®], 리파제 OF[®] 및 리파제 PL[®]라는 명칭으로 일본 소재 메이트 산교(Meito Sangyo) KK 사에 의해 시판되는 효소들, 및 또한 제넨코르사의 제품 루마패스트(Lumafast)[®]가 있다. 리파제 계열 I.1 또는 I.2에 속하는 리파제들 (문헌 [Apigny & Jaeger, Biochem. J. (1999) 343, 177-183]에 따름), 특히 *부르크홀데리아*(*Burkholderia*) 또는 *슈도모나스*(*Pseudomonas*) 속의 세균으로부터 유래하는 리파제가 다양한 바람직한 실시양태들에 사용된다. 적합한 리파제의 특별한 예는 *부르크홀데리아 세파시아*(*Burkholderia cepacia*) 유래의 리파제 lipA이다.

프로테아제 중에서는, 서브틸리신-유형 프로테아제가 바람직하다. 이의 예로는 서브틸리신 BPN' 및 칼스버그(Carlsberg), 프로테아제 PB92, 서브틸리신 147 및 309, *바실루스 렌투스*(*Bacillus lentus*) 유래의 알칼리성 프로테아제, 서브틸리신 DY, 및 효소 서미타제, 프로테이나제 K, 그리고 엄격한 의미에서는 더 이상 서브틸리신으로가 아닌 서브틸라제로 분류되고 있는 프로테아제 TW3 및 TW7이 있다. 서브틸리신 칼스버그는 덴마크 바그

스바에르드 소재 노보자임스 A/S 사로부터 알칼라제(Alcalase)[®]라는 상표명의 추가적으로 개발된 형태로 수득 가능하다. 서브틸리신 147 및 309는 노보자임스 사에 의해 에스페라제(Esperase)[®] 또는 사비나제(Savinase)[®]라는 상표명으로 시판되고 있다. 블라드(BLAP)[®]라는 상표명으로 판매되고 있는 프로테아제 변이들은 *바실루스 렌투스*(*Bacillus lentus*) DSM 5483의 프로테아제로부터 유래한다. 다른 사용가능한 프로테아제로는 예를 들면 노보자임스 사로부터 듀라짐(Durazym)[®], 렐라제(Relase)[®], 에버라제(Everlase)[®], 나피짐(Nafizym)[®], 나탈라제(Natalase)[®], 칸나제(Kannase)[®] 및 오보자임(Ovozyme)[®]이라는 상표명으로, 제넨코르 사로부터 퓨라펙트(Purafect)[®], 퓨라펙트[®] OXP, 퓨라펙트[®] 프라임(Prime), 엑셀라제(Excellase)[®] 및 프로페라제(Properase)[®]라는 상표명으로, 인도 탄네 소재어드밴스드 바이오케미칼스(Advanced Biochemicals) Ltd. 사로부터 프로토솔(Protosol)[®]이라는 상표명으로, 중국 소재 우치 스나이더 바이오프라덕츠(Wuxi Snyder Bioproducts) Ltd. 사로부터 우치(Wuxi)[®]라는 상표명으로, 일본 나고야 소재 아마노 파마슈티칼스(Amano Pharmaceuticals) Ltd. 사로부터 프로리더(Proleather)[®] 및 프로테아제(Protease) P[®]라는 상표명으로, 그리고 일본 도쿄 소재 카오(Kao) Corp. 사로부터 프로테이나제(Proteinase) K-16이라는 명칭으로 입수가능한 효소들이 있다. *바실루스 기브소니*(*Bacillus gibsonii*) 및 *바실루스 푸밀루스*(*Bacillus pumilus*) 유래의 프로테아제들 역시 특히 바람직하게 사용된다.

[0028] 사용가능한 아밀라제의 예는 *바실루스 리체니포르미스*(*Bacillus licheniformis*), *바실루스 아밀로리퀘파시엔스*(*Bacillus amyloliquefaciens*), 또는 *바실루스 스테아로써모필루스*(*Bacillus stearothermophilus*) 유래의 α-아밀라제는 물론, 세척 또는 세정 제제에서의 용도로 개선된 그의 추가 개발물들이다. *비. 리체니포르미스* 유래의 효소는 노보자임스 사로부터 테르마밀(Termamyl)[®]이라는 명칭으로, 그리고 제넨코르 사로부터 퓨라스타(Purastar)[®] ST라는 명칭으로 입수가능하다. 이와 같은 α-아밀라제의 추가 개발 제품들은 노보자임스 사로부터 듀라밀(Duramyl)[®] 및 테르마밀[®] 울트라(Ultra)라는 상표명으로, 제넨코르 사로부터 퓨라스타[®] OxAm이라는 명칭으로, 그리고 일본 도쿄 소재 다이와 세이코 Inc. 사로부터 케이스타제(Keistase)[®]로서 입수가능하다. *비. 아밀로리퀘파시엔스* 유래의 α-아밀라제는 노보자임스 사에 의해 반(BAN)[®]이라는 명칭으로, 그리고 *비. 스테아로써모필루스* 유래의 α-아밀라제 파생 변이들은 역시 노보자임스 사에 의해 BSG[®] 및 노바밀(Novamyl)[®]이라는 명칭으로 시판되고 있다. 강조하자면, 이와 같은 목적으로는 또한 *바실루스* 중 A 7-7 (DSM 12368) 유래의 α-아밀라제 및 *바실루스 아가어드헤렌스*(*Bacillus agaradherens*) (DSM 9948) 유래의 시클로텍스트린 글루카노트랜스퍼라제 (CGTase)가 있다. 언급된 모든 분자들의 융합 생성물들 역시 사용될 수 있다. 또한, 노보자임스 사로부터 입수가능한 풍가밀(Fungamyl)[®]이라는 상표명하의 *아스페르길루스 니제르*(*Aspergillus niger*) 및 *에이 오리자에*(*A. oryzae*) 유래 α-아밀라제 추가 개발물들이 적합하다. 유리하게 사용될 수 있는 추가적인 시중 제품들은 예를 들면 아밀라제(Amylase)-LT[®] 및 스타인자임(Stainzyme)[®] 또는 스타인자임 울트라(Ultra)[®] 또는 스타인자임 플러스(Plus)[®]이며, 뒤의 것은 역시 노보자임스 사의 것이다. 점 돌연변이에 의해 수득되는 이러한 효소의 변이들 역시 본 발명에 따라 사용될 수 있다. 본 발명에 따라 제조가능한 아밀라제는 더욱 바람직하게는 α-아밀라제이다.

[0029] 목적에 따라, 셀룰라제는 순수 효소로서, 효소 제형물로서, 또는 개별 성분들이 그의 서로 다른 성능 측면들과 관련하여 서로를 유리하게 보완하는 혼합물의 형태로 존재할 수 있다. 이러한 성능 측면들에는 구체적으로 제제의 일차적인 세척 성능 (세정 성능), 제제의 이차적인 세척 성능 (재침착방지 효과 또는 회색화 억제), 유연화 (직물에 대한 효과), 또는 "돌세척(stone washed)" 효과의 부여에 대한 셀룰라제의 기여가 포함된다. 엔도글루카나제 (EG)가 풍부한 사용가능한 진균 셀룰라제 제형물, 또는 그의 추가 개발물이 노보자임스 사에 의해 셀루자임(Celluzyme)[®]이라는 상표명으로 제공되고 있다. 역시 노보자임스사로부터 입수가능한 제품 엔돌라제(Endolase)[®] 및 케어자임(Carezyme)[®]은 *에이치. 인솔렌스* DSM 1800 유래의 각각 50 kD EG 및 43 kD EG를 기반으로 한다. 이 회사의 다른 사용가능한 시중 제품으로는 셀루소프트(Cellusoft)[®], 레노자임(Renozyme)[®], 및 셀루클린(Celluclean)[®]이 있다. 예를 들면 핀란드 소재 AB 엔자임스(Enzymes) 사로부터 에코스톤(Ecostone)[®] 및 바이오터치(Biotouch)[®]라는 상표명으로 입수될 수 있는 *멜라노카르푸스*(*Melanocarpus*) 유래 20 kD EG가 사

용될 수도 있다. AB 엔자임스 사의 다른 시중 제품으로는 에코나제(Econase)[®] 및 에코펄프(Ecopulp)[®]가 있다. 다른 적합한 셀룰라제는 바실루스 중 CBS 670.93 및 CBS 669.93 유래의 것들이며, 바실루스 중 CBS 670.93 유래의 셀룰라제가 제넨코르 사로부터 퓨라닥스(Puradox)[®]라는 상표명으로 입수될 수 있다. 제넨코르 사의 다른 시중 제품으로는 "제넨코르 세제 셀룰라제 L" 및 "인디에이지(IndiAge)[®] 뉴트라(Neutra)"가 있다. 점 돌연변이에 의해 수득되는 이러한 효소의 변이들 역시 본 발명에 따라 사용될 수 있다.

[0030] 또한, 헤미셀룰라제라는 용어로 그룹화되는 다른 효소들이 특히 소정의 문제가 되는 변형을 제거하는 데에 사용될 수 있다. 여기에는 예를 들면 만난아제, 크산탄 리아제, 크산타나제, 크실로글루카나제, 크실라나제, 풀룰라나제, 펙틴-절단 효소 및 β -글루카나제가 포함된다. 바실루스 서브틸리스로부터 수득되는 β -글루카나제는 노보자임스 사로부터 세레플로(Cereflo)[®]라는 명칭으로 입수될 수 있다. 본 발명에 있어서 특히 바람직한 헤미셀룰라제는 만난아제이며, 예를 들면 노보자임스 사에 의해 만나웨이(Mannaway)[®]라는 상표명으로, 또는 제넨코르 사에 의해 퓨라브라이트(Purabrite)[®]라는 상표명으로 시판되고 있다. 본 발명의 맥락에서, 펙틴-절단 효소에는 펙티나제, 펙테이트 리아제, 펙틴에스테라제, 펙틴 데메톡실라제, 펙틴 메톡실라제, 펙틴 메틸에스테라제, 펙타제, 펙틴 메틸에스테라제, 펙티노에스테라제, 펙틴 펙틸히드롤라제, 펙틴 데폴리머라제, 엔도폴리갈락투로나제, 펙톨라제, 펙틴히드롤라제, 펙틴 폴리갈락투로나제, 엔도폴리갈락투로나제, 폴리- α -1,4-갈락투로니드 글리카노히드롤라제, 엔도갈락투로나제, 엔도-D-갈락투로나제, 갈락투란 1,4- α -갈락투로니다제, 엑소폴리갈락투로나제, 폴리(갈락투로네이트) 히드롤라제, 엑소-D-갈락투로나제, 엑소-D-갈락투로나나제, 엑소폴리-D-갈락투로나제, 엑소-폴리- α -갈락투로노시다제, 엑소폴리갈락투로노시다제 또는 엑소폴리갈락투라노시다제라는 명칭을 가지는 효소들 역시 포함된다. 이와 같은 목적으로 적합한 효소들의 예는 예를 들면 노보자임스 사로부터 감마나제(Gamanase)[®], 펙티넥스(Pektinex) AR[®], X-펙트(Pect)[®] 또는 펙타웨이(Pectaway)[®]라는 명칭으로, AB 엔자임스 사로부터 로하펙트(Rohapect) UF[®], 로하펙트 TPL[®], 로하펙트 PTE100[®], 로하펙트 MPE[®], 로하펙트 MA 플러스(plus) HC, 로하펙트 DA12L[®], 로하펙트 10L[®], 로하펙트 BIL[®]이라는 명칭으로, 그리고 미국 캘리포니아 샌디에고 소재 디버사(Diversa) Corp. 사로부터 피롤라제(Pyrolase)[®]라는 명칭으로 입수가가능하다.

[0031] 이러한 모든 효소들 중 특히 바람직한 것은 산화에 대하여 원래 상대적으로 안정하거나, 또는 예를 들면 점 돌연변이유발에 의해 안정화된 것들이다.

[0032] 표백 효과를 증가시키기 위하여, 옥시도리덕타제, 예를 들면 옥시다제, 옥시제나제, 카탈라제 (낮은 H₂O₂ 농도에서 퍼옥시다제로서 반응함), 퍼옥시다제 예컨대 할로-, 클로로- 또는 브로모퍼옥시다제 또는 리그닌, 글루코스 또는 망간 퍼옥시다제, 디옥시제나제, 또는 락카제 (페놀 옥시다제, 폴리페놀 옥시다제)가 세제 및 세정 제제에 존재할 수도 있다. 노보자임스 사의 데닐라이트(Denilite)[®] 1 및 2, 또는 노보자임스 사의 글루자임(Gluzyme)[®] 모노(mono) BG가 적합한 시중 제품으로 언급될 수 있다.

[0033] 제제는 바람직하게는 매 경우 세제 또는 세정 제제의 총 중량을 기준으로 1×10^{-8} 중량% 내지 5 중량%, 특히 0.001 중량% 내지 3 중량%, 바람직하게는 0.01 중량% 내지 1.5 중량%, 특히 바람직하게는 0.05 내지 1.25 중량%의 활성 단백질의 양으로 효소를 함유하는데, 제제가 1종 초과 효소를 함유하는 경우, 별도로 취해지는 각 함유 효소가 제시된 양으로 존재할 수 있다.

[0034] 본 발명에 따라 사용되는 중합체성 활성 물질을 함유하는 효소-함유 세제 또는 세정 제제는 계면활성제 및 물을 포함하며, 그와 같은 제제를 위한 것이며 바람직하지 않은 방식으로 본 발명에 필수적인 활성 물질과 상호작용하지 않는 모든 다른 통상적인 성분들을 함유할 수 있다. 상기에서 정의된 중합체성 활성 물질은 바람직하게는 0.1 중량% 내지 10 중량%, 특히 0.5 중량% 내지 2 중량%의 양으로 세제 또는 세정 제제에 혼입된다.

[0035] 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 용도 영역 내에서 사용되는 제제는 특히 0.1 중량% 내지 20 중량%, 특히 바람직하게는 2 중량% 내지 15 중량% 범위의 양으로 합성 음이온성 계면활성제, 특히 알킬벤젠 술포네이트, 알킬 술포이트, 알킬 에테르 술포이트, 알킬 및/또는 디알킬 술포숙시네이트, 술포지방산 에스테르 및/또는 술포지방산 디염을 함유하는데, 그의 알킬 기가 바람직하게는 8 내지 22개, 특히 12 내지 18개의 C 원자를 가진다. 바람직한 것은 특히 12 내지 18개의 C 원자를 가지는 지방 알코올의 유도체 및 그의 분지쇄 유사체들, 소위 옥소 알콜이다. 알킬 및 알케닐 술포이트는 상응하는 알코올 성분을 통상적인 술포이트화 반응물, 특히 황 트리옥시드

또는 클로로술폰산과 반응시키는 것, 및 이후의 알칼리, 암모늄, 또는 알킬- 또는 히드록시알킬-치환 암모늄 염기를 사용한 중화에 의해 공지의 방식으로 제조될 수 있다. 사용될 수 있는 술페이트-유형 계면활성제에는 또한 상기 언급된 알콜들의 술페이트화된 알콕실화 생성물, 소위 에테르 술페이트가 포함된다. 그와 같은 에테르 술페이트는 바람직하게는 분자 당 2 내지 30개, 특히 4 내지 10개의 에틸렌 글리콜 기를 포함한다. 술포네이트 유형의 적합한 음이온성 계면활성제로는 지방산 에스테르의 황 트리옥시드와의 반응 및 이후의 중화에 의해 수득가능한 α -술포 에스테르, 특히 8 내지 22개의 C 원자, 바람직하게는 12 내지 18개의 C 원자를 가지는 지방산과 1 내지 6개의 C 원자, 바람직하게는 1 내지 4개의 C 원자를 가지는 선형 알콜로부터 유래하는 술포화 생성물, 그리고 일반적인 비누화에 의해 이들로부터 생성되는 술포지방산이 포함된다. 바람직한 음이온성 계면활성제로는 또한 알킬 술포숙시네이트 또는 디알킬 술포숙시네이트로도 지칭되며 술포숙신산의 알콜, 바람직하게는 지방 알콜 특히 에톡실화 지방 알콜과의 모노에스테르 또는 디에스테르를 나타내는 술포숙신산 에스테르의 염이 있다. 바람직한 술포숙시네이트는 C₈ 내지 C₁₈ 지방 알콜 기 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 특히 바람직한 술포숙시네이트는 그 자체가 비이온성 계면활성제를 나타내는 에톡실화 지방 알콜 기를 포함한다. 이와 같은 경우, 지방 알콜 기가 좁은 동중 분포를 가지는 에톡실화 지방 알콜로부터 유래하는 술포숙시네이트가 역시 특히 바람직하다. 합성 음이온성 계면활성제의 상대양이온으로 고려되는 것은 특히 리튬, 나트륨 및 칼륨과 같은 알칼리 금속 염의 이온은 물론, 암모늄 이온이며, 여기서 암모늄 이온의 N 원자는 합쳐서 1 내지 4개의 C₁₋₄ 알킬 및/또는 C₂₋₄ 히드록시알킬 기를 보유할 수도 있다. 바람직하게는, 합성 음이온성 계면활성제는 알킬 기가 8 내지 22개, 특히 10 내지 18개의 C 원자를 가지는 알킬벤젠 술포네이트로부터 선택된다. 이들은 통상적으로 개별 물질이 아니라 절단물 또는 혼합물이다. 알칼리 C₁₀₋₁₃ 알킬벤젠 술포네이트, 특히 알킬 기가 선형인 것이 단독 합성 음이온성 계면활성제로서 또는 합성 음이온성 계면활성제의 총량 중의 일부로서 바람직하게 사용된다.

[0036] 이와 같은 제제의 다른 실시양태는 특히 2 중량% 내지 25 중량% 범위의 양인 지방 알킬 폴리글리코시드, 지방 알킬 폴리알콕실레이트, 특히 지방 알킬 에톡실레이트 및/또는 프로폭실레이트, 지방산 폴리히드록시아미드, 및/또는 지방 알킬아민의 에톡실화 및/또는 프로폭실화 생성물, 비시날 디올, 지방산 알킬 에스테르, 및/또는 지방산 아미드 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 비이온성 계면활성제의 존재를 포함한다.

[0037] 적합한 비이온성 계면활성제에는 10 내지 22개의 C 원자, 바람직하게는 12 내지 18개의 C 원자를 가지는 포화이거나 단일 내지 다중 불포화인 선형 또는 분지쇄 알콜의 알콕실레이트, 특히 에톡실레이트 및/또는 프로폭실레이트가 포함된다. 이와 같은 경우에서의 알콜의 평균 알콕실화도는 보통 1 내지 20 사이, 바람직하게는 3 내지 10 사이이다. 그것은 상응하는 알콜을 적절한 알킬렌 옥시드와 반응시키는 것에 의해 공지의 방식으로 제조될 수 있다. 지방 알콜의 유도체가 특히 적합하기는 하지만, 그의 분지쇄 이성질체, 특히 소위 옥소 알콜이 사용가능한 알콕실레이트를 제조하는 데에 사용될 수도 있다. 따라서, 선형인 기, 특히 도데실, 테트라데실, 헥사데실 또는 옥타데실 기 및 이들의 혼합물을 가지는 1차 알콜의 알콕실레이트, 특히 에톡실레이트가 사용가능하다. 또한, 알킬 부분과 관련하여 거명된 알콜에 상응하는 알킬아미드, 비시날 디올 및 카르복실산 아미드의 적절한 알콕실화 생성물 역시 사용가능하다. 또한, 지방산 알킬 에스테르 및 지방산 폴리히드록시아미드의 에틸렌 옥시드 및/또는 프로필렌 옥시드 삽입 생성물이 적합하다. 제제에의 혼입에 적합한 소위 알킬 폴리글리코시드는 일반 화학식 (G)_n-OR¹²의 화합물이며, 여기서 R¹²는 8 내지 22개의 C 원자를 가지는 알킬 또는 알케닐 기를, G는 글리코스 단위를, 그리고 n은 1 내지 10 사이의 수를 나타낸다. 글리코시드 성분 (G)_n은 자연 발생 알도스 또는 케토스 단량체의 올리고머 또는 중합체를 지칭하는데, 여기에는 특히 글루코스, 만노스, 프럭토스, 갈락토스, 탈로스, 굴로스, 알트로스, 알로스, 이도스, 리보스, 아라비노스, 크실로스 및 락토스가 포함된다. 그와 같은 글리코시드형 연결 단량체들로 구성되는 올리고머는 유형에 의해서 뿐만 아니라 그것이 포함하는 당의 수, 소위 올리고머화도에 의해서도 특성화된다. 올리고머화도 n은 일반적으로 분석 측정되는 값으로서 분수를 취하는데; 그것은 1 내지 10 사이의 값, 바람직하게 사용되는 글리코시드의 경우에는 1.5 미만, 특히 1.2 내지 1.4 사이의 값을 가진다. 글루코스가 바람직한 단량체 구조 단위인데, 그것이 용이하게 입수가능하기 때문이다. 글리코시드의 알킬 또는 알케닐 부분 R¹²는 바람직하게는 역시 재생성 원료의 용이하게 입수가능한 유도체, 특히 지방 알콜로부터 유래하기는 하지만, 그의 분지쇄 이성질체, 특히 소위 옥소 알콜이 사용가능한 글리코시드를 제조하는 데에 사용될 수도 있다. 이에 따라, 특히 선형인 옥틸, 데실, 도데실, 테트라데실, 헥사데실 또는 옥타데실 기 및 이들의 혼합물을 가지는 일차 알콜이 사용가능하다. 특히 바람직한 알킬 글리코시드는 코코넛 지방 알킬 기, 즉 실질적으로 R¹² = 도데실이며 R¹² = 테트라데실인 혼합물을 함유한다.

- [0038] 본 발명에 따라 사용되는 활성 물질을 함유하는 제제는 바람직하게는 1 중량% 내지 30 중량%, 특히 1 중량% 내지 25 중량%의 양으로 비이온성 계면활성제를 함유한다.
- [0039] 다른 임의적 계면활성제-유형 성분으로는 비누가 적절한데, 이 경우 포화 지방산 비누 예컨대 라우르산, 미리스트산, 팔미트산 또는 스테아르산의 염, 그리고 천연 지방산 혼합물, 예를 들면 코코넛, 팜인 또는 수지 지방산으로부터 유래하는 비누가 적합하다. 특히 바람직한 것은 50 중량% 내지 100 중량%의 포화 C₁₂-C₁₈ 지방산 비누, 및 50 중량%의 올레산 비누로 구성되는 비누 혼합물이다. 비누는 바람직하게는 0.1 중량% 내지 10 중량%의 양으로 함유된다.
- [0040] 원할 경우, 제제는 베타인 및/또는 양이온성 계면활성제를 함유할 수도 있는데, 존재할 경우 바람직하게는 0.5 중량% 내지 7 중량%의 양으로 사용된다.
- [0041] 다른 실시양태에서, 제제는 특히 0.5 중량% 내지 10 중량%의 양으로 특히 알칼리 알루미늄실리케이트, 1을 초과하는 모듈러스를 가지는 결정질 알칼리 실리케이트, 단량체성 폴리카르복실레이트, 중합체성 폴리카르복실레이트 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 수용성이고/거나 임의적으로는 수불용성인 빌더도 함유한다.
- [0042] 제제는 바람직하게는 1 중량% 내지 10 중량%의 수용성 유기 빌더를 함유한다. 수용성 유기 빌더 물질에는 특히 폴리카르복실산 종류에 속하는 것들, 특히 시트르산 및 당산은 물론, 중합체성 카르복실산 및 폴리카르복실산, 특히 폴리아카라이드의 산화에 의해 수득가능한 폴리카르복실레이트, 중합체성 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 및 이들의 혼합 중합체가 포함되는데, 이들은 거기에 중합된 적은 비율의 카르복실산 관능기를 가지지 않는 중합가능 물질을 함유할 수도 있다. 유리 산을 기준으로, 불포화 카르복실산 단독중합체의 상대적인 분자 질량은 일반적으로 5000 g/mol 내지 200,000 g/mol 사이이며; 공중합체의 상대적 분자 질량은 2000 g/mol 내지 200,000 g/mol, 바람직하게는 50,000 g/mol 내지 120,000 g/mol 사이이다. 특히 바람직한 아크릴산/말레산 공중합체는 50,000 g/mol 내지 100,000 g/mol의 상대적 분자 질량을 가진다. 덜 바람직하다 할지라도 적합한 이와 같은 종류의 화합물은 아크릴산 또는 메타크릴산의 비닐 에테르, 예컨대 비닐 메틸 에테르, 비닐 에스테르, 에틸렌, 프로필렌 및 스티렌과의 공중합체이며, 이중 산 분율은 50 중량% 이상에 달한다. 단량체로서 2종의 카르복실산 및/또는 그의 염과 세 번째 단량체로서의 비닐 알콜 및/또는 비닐 알콜 유도체 또는 탄수화물을 포함하는 삼원중합체 역시 수용성 유기 빌더 물질로 사용될 수 있다. 첫 번째 산성 단량체 또는 그의 염은 모노에틸렌계 불포화 C₃-C₈ 카르복실산, 바람직하게는 C₃-C₄ 모노카르복실산, 특히 (메트)아크릴산으로부터 유래한다. 두 번째 산성 단량체 또는 그의 염은 C₄-C₈ 디카르복실산의 유도체일 수 있는데, 말레산이 특히 바람직하다. 이 경우, 세 번째 단량체 단위는 비닐 알콜 및/또는 바람직하게는 에스테르화 비닐 알콜에 의해 형성된다. 단쇄 카르복실산, 예를 들면 C₁-C₄ 카르복실산의 비닐 알콜과의 에스테르를 나타내는 비닐 알콜 유도체가 특히 바람직하다. 이 경우 바람직한 삼원중합체는 60 중량% 내지 95 중량%, 특히 70 중량% 내지 90 중량%의 (메트)아크릴산 및/또는 (메트)아크릴레이트, 특히 바람직하게는 아크릴산 및/또는 아크릴레이트, 및 말레산 및/또는 말레에이트, 그리고 5 중량% 내지 40 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 30 중량%의 비닐 알콜 및/또는 비닐 아세테이트를 함유한다. 이 경우 매우 특히 바람직한 것은 (메트)아크릴산 및/또는 (메트)아크릴레이트 대 말레산 및/또는 말레에이트의 중량비가 1:1 내지 4:1 사이, 바람직하게는 2:1 내지 3:1 사이, 특히 2:1 및 2.5:1인 삼원중합체이다. 이와 같은 경우에서, 상기 양 및 중량비는 모두 산 기준이다. 두 번째 산성 단량체 또는 그의 염은 2-위치에서 알킬 기, 바람직하게는 C₁-C₄ 알킬 기, 또는 바람직하게는 벤젠 또는 벤젠 유도체 유래인 방향족 기에 의해 치환된 알릴 술포산의 유도체일 수도 있다. 이 경우 바람직한 삼원중합체는 40 중량% 내지 60 중량%, 특히 45 내지 55 중량%의 (메트)아크릴산 및/또는 (메트)아크릴레이트, 특히 바람직하게는 아크릴산 및/또는 아크릴레이트, 10 중량% 내지 30 중량%, 바람직하게는 15 중량% 내지 25 중량%의 메탈릴 술포산 및/또는 메탈릴 술포네이트, 그리고 세 번째 단량체로서 15 중량% 내지 40 중량%, 바람직하게는 20 중량% 내지 40 중량%의 탄수화물을 함유한다. 이 경우 상기 탄수화물은 예를 들면 모노-, 디-, 올리고- 또는 폴리아카라이드일 수 있는데, 모노-, 디- 또는 올리고사카라이드가 바람직하며, 수크로스가 특히 바람직하다. 중합체의 우수한 생분해성의 원인이 되는 예정된 파괴점은 추정상 상기 세 번째 단량체의 사용에 의해 중합체에 도입된다. 이러한 삼원중합체는 일반적으로 1000 g/mol 내지 200,000 g/mol 사이, 바람직하게는 2000 g/mol 내지 50,000 g/mol 사이, 특히 3000 g/mol 내지 10,000 g/mol 사이의 상대적 분자 질량을 가진다. 그것은 수용액 형태, 바람직하게는 30 내지 50 중량% 수용액 형태로, 특히 액체 제제의 제조에 사용될 수 있다. 언급된 모든 폴리카르복실산들은 일반적으로 그의 수용성 염, 특히 그의 알칼리 염 형태로 사용된다.
- [0043] 특히 바람직하게는 6 중량% 이하, 특히 0.5 중량% 내지 5 중량%의 양인 결정질 또는 무정형 알칼리 알루미늄실

리케이트는 수불용성의 수-분산성인 무기 빌더 물질로 사용된다. 이들 중, 세제 품질의 결정질 알루미늄실리케이트, 특히 제올라이트 NaA 및 임의적으로 NaX가 바람직하다. 언급된 상위 한계에 가까운 양이 고체 미립자 제제에 바람직하게 사용된다. 적합한 알루미늄실리케이트는 특히 30 μm 를 초과하는 입자 크기를 가지는 입자를 가지지 않으며, 바람직하게는 10 μm 미만의 크기를 가지는 입자 80 중량% 이상으로 구성된다. 독일 특허 문헌 DE 24 12 837호의 정보에 따라 측정될 수 있는 그의 칼슘 결합 용량은 그램 당 CaO 100 내지 200 mg의 범위이다. 거명된 알루미늄실리케이트의 적합한 대체물 또는 부분적 대체물은 단독, 또는 무정형 실리케이트와의 혼합물로서 존재할 수 있는 결정질 알칼리 실리케이트이다. 제제에서 빌더로 사용될 수 있는 알칼리 실리케이트는 바람직하게는 0.95 미만, 특히 1:1.1 내지 1:12의 알칼리 옥사이드 대 SiO_2 물비를 가지며, 무정형 또는 결정질일 수 있다. 바람직한 알칼리 실리케이트는 1:2 내지 1:2.8의 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 물비를 가지는 나트륨 실리케이트, 특히 무정형 나트륨 실리케이트이다. 그와 같은 무정형 알칼리 실리케이트는 예를 들면 포르틸(Portil)[®]이라는 명칭으로 시중에서 입수가 가능하다. 제품 범위 내에서, 1:1.9 내지 1:2.8의 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 물비를 가지는 것들이 용액의 형태가 아닌 고체로서 바람직하게 첨가된다. 일반 화학식 $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 를 가지며, 여기서 소위 모듈러스 x가 1.9 내지 4의 수이고, y가 0 내지 20의 수이며, 바람직한 x의 값은 2, 3 또는 4인 결정질 필로실리케이트가 결정질 실리케이트로서 사용되는데, 그것은 단독으로, 또는 무정형 실리케이트와의 혼합물로서 존재할 수 있다. 이와 같은 일반 화학식에 포함되는 결정질 필로실리케이트에 대해서는 예를 들면 유럽 특허 출원 EP 0 164 514호에 기술되어 있다. 바람직한 결정질 필로실리케이트는 언급된 일반 화학식에서 x가 2 또는 3의 값을 취하는 것들이다. 특히, β - 및 δ -나트륨 디실리케이트 ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$) 양자가 바람직하다. x가 1.9 내지 2.1의 수를 나타내며 무정형 알칼리 실리케이트로부터 제조되는 상기 언급된 일반 화학식의 사실상 무수물인 결정질 알칼리 실리케이트가 본 발명에 따라 사용될 활성 물질을 함유하는 제제에 사용될 수도 있다. 제제의 또 다른 바람직한 실시양태에서는, 2 내지 3의 모듈러스를 가지는 결정질 나트륨 필로실리케이트가 사용되는데, 예컨대 모래 및 소다로부터 제조될 수 있다. 본 발명에 따라 사용되는 활성 물질을 함유하는 제제의 또 다른 바람직한 실시양태에서는, 1.9 내지 3.5 범위의 모듈러스를 가지는 결정질 나트륨 실리케이트가 사용된다.

[0044] 또한, 제제는 세제 또는 세정 제제에 있어서 통상적인 다른 성분들을 함유할 수 있다. 이러한 임의적 성분에는 특히 다른 효소 안정화제, 중금속용 착화제, 예를 들면 아미노폴리카르복실산, 아미노히드록시폴리카르복실산, 폴리포스폰산, 및/또는 아미노폴리포스폰산, 발포 억제제, 예를 들면 유기폴리실록산 또는 파라핀, 비수성 용매, 및 광학 증백제, 예를 들면 스티벤 디술폰산 유도체가 포함된다. 본 발명에 따라 사용되는 활성 물질을 함유하는 제제는 바람직하게는 1 중량% 이하, 특히 0.01 중량% 내지 0.5 중량%의 광학 증백제, 특히 치환된 4,4'-비스(2,4,6-트리아미노-s-트리아지닐)스티벤-2,2'-디술폰산 종류에 속하는 화합물, 5 중량% 이하, 특히 0.1 중량% 내지 2 중량%의 중금속용 착화제, 특히 아미노알킬렌 포스폰산 및 그의 염, 그리고 2 중량% 이하, 특히 0.1 중량% 내지 1 중량%의 발포 억제제를 함유하는데, 여기 및 상세한 설명의 다른 곳에서 제시되는 중량 비율은 매 경우 전체 제제에 관한 것이다.

[0045] 물 이외에 사용될 수 있는 용매는 바람직하게는 수-혼화성인 것들이다. 여기에는 저급 알콜, 예를 들면 에탄올, 프로판올, 이소프로판올 및 이성질체 부탄올, 글리세롤, 저급 글리콜, 예를 들면 에틸렌 글리콜 및 프로필렌 글리콜, 그리고 거명된 화합물 종류로부터 유래할 수 있는 에테르들이 포함된다. 본 발명에 따라 사용되는 중합체성 활성 물질을 포함하는 제제는 바람직하게는 10 중량% 내지 90 중량%, 특히 60 중량% 내지 80 중량%의 물을 함유한다.

[0046] 임의적으로 추가 존재하는 통상적인 효소 안정화제에는 아미노 알콜, 예를 들면 모노-, 디- 및 트리에탄올아민 및 프로판올아민 및 이들의 혼합물, 저급 카르복실산, 붕산, 알칼리 보레이트, 붕산/카르복실산 조합, 붕산 에스테르, 붕소산 유도체, 칼슘 염, 예를 들면 Ca/포름산 조합, 마그네슘 염, 및/또는 황-함유 환원제가 포함된다.

[0047] 적합한 발포 억제제에는 장쇄 비누, 특히 베헨산 비누, 지방산 아미드, 파라핀, 왁스, 미세결정질 왁스, 유기폴리실록산 및 이들의 혼합물이 포함되는데, 더하여 초미세의 임의적으로는 실란화되거나 달리 소수화된 규산을 함유할 수 있다.

[0048] 본 발명에 필수적인 활성 물질 이외에 사용될 수 있는 공지의 폴리에스테르-활성 발오 중합체에는 디카르복실산, 예를 들면 아디프산, 프탈산 또는 테레프탈산과 디올, 예를 들면 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜의 공폴리에스테르, 및 폴리디올, 예를 들면 폴리에틸렌 글리콜 또는 폴리프로필렌 글리콜이 포함된다. 바람직하게 사용되는 발오 폴리에스테르에는 일반적으로 2중 단량체 부분의 에스테르화에 의해 수득가능한 화합

물이 포함되는데, 여기서 첫 번째 단량체는 디카르복실산 HOOC-Ph-COOH 이며, 두 번째 단량체는 중합체성 디올 $\text{H-(O-CHR}^{11}\text{)}_a\text{OH}$ 로 존재할 수도 있는 디올 $\text{HO-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{OH}$ 이다. 여기에서 Ph는 1 내지 22개의 C 원자를 가지는 알킬 기, 술폰산 기, 카르복실 기 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 1 내지 4개의 치환체를 보유할 수 있는 o-, m- 또는 p-페닐렌 기를 나타내며, R^{11} 은 수소, 1 내지 22개의 C 원자를 가지는 알킬 기 및 이들의 혼합물을 나타내고, a는 2 내지 6의 수를, b는 1 내지 300의 수를 나타낸다. 이들로부터 수득가능한 폴리에스테르는 바람직하게는 단량체 디올 단위 $\text{-O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{-}$ 및 중합체 디올 단위 $\text{-O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{O-}$ 양자를 포함한다. 단량체 디올 단위 대 중합체 디올 단위의 몰비는 바람직하게는 100:1 내지 1:100, 특히 10:1 내지 1:10이다. 중합체 디올 단위에서의 중합도 b는 바람직하게는 4 내지 200, 특히 12 내지 140의 범위이다. 바람직한 발오 폴리에스테르의 분자량 또는 평균 분자량 또는 분자량 분포의 최대치는 250 내지 100,000, 특히 500 내지 50,000의 범위이다. Ph 기의 기초를 형성하는 산은 바람직하게는 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산, 트리멜리트산, 펠리트산, 술포프탈산의 이성질체, 술포이소프탈산 및 술포테레프탈산 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 그의 산기가 중합체 중 에스테르 결합의 일부가 아니라는 전제하에, 그것은 바람직하게는 염, 특히 알칼리 또는 암모늄 염의 형태로 존재한다. 이들 중에는, 나트륨 및 칼륨 염이 특히 바람직하다. 원할 경우, HOOC-Ph-COOH 단량체 대신, 특히 상기에서 언급된 의미를 가지는 Ph의 함량 기준 10 mol% 이하인 소량의 2개 이상 카르복실 기를 가지는 다른 산이 발오 폴리에스테르에 함유될 수 있다. 여기에는 예를 들면 알킬렌 및 알케닐렌 디카르복실산 예컨대 말론산, 숙신산, 푸마르산, 말레산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산 및 세바크산이 포함된다. 바람직한 디올 $\text{HO-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{OH}$ 에는 R^{11} 이 수소이고 a가 2 내지 6의 수인 것들, 및 a가 2의 값을 가지며, R^{11} 이 수소, 및 1 내지 10개, 특히 1 내지 3개의 C 원자를 가지는 알킬 기로부터 선택되는 것들이 포함된다. 나중에 언급된 디올들 중에는, R^{11} 이 상기 언급된 의미를 가지는 화학식 $\text{HO-CH}_2\text{-CHR}^{11}\text{-OH}$ 의 것들이 특히 바람직하다. 디올 성분의 예로는 에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 1,2-데칸디올, 1,2-도데칸디올 및 네오펜틸 글리콜이 있다. 중합체성 디올 중에는, 1000 g/mol 내지 6000 g/mol 범위의 평균 몰 질량을 가지는 폴리에틸렌 글리콜이 특히 바람직하다. 원할 경우, 이러한 폴리에스테르는 말단 기에 의해 폐쇄될 수도 있는데, 이 경우 1 내지 22개의 C 원자를 가지는 알킬 기 및 모노카르복실산의 에스테르가 적합한 말단 기이다.

[0049] 액체 제제는 일반적으로 물질에 첨가될 수 있는 성분들의 단순 혼합에 의해, 또는 자동 믹서에서 용액으로서 제조된다.

[0050] [실시예]

[0051] 실시예 1: 정적 표면 장력을 통한 응집 파라미터 X_{ag} 의 측정

[0052] 25 °C에서 라우다 사의 TE3 고리/플레이트 장력계를 사용하여, 선형 알킬벤젠 술포네이트 (LAS; 디스포닐® LDBS 55) 0.2 g/L의 pH 8.5로 조정된 수용액의 표면 장력 γ 를 측정하였다. 매 경우 시험될 중합체 0.2 g/L를 추가적으로 함유하는 것 이외에 다른 것은 동일한 용액을 사용하여 측정을 반복하였다. 중합체가 없는 시스템에 대하여 측정된 값을 중합체가 있는 시스템에 대한 것으로부터 차감하는 것에 의해 응집 파라미터 X_{ag} 를 측정하였다.

[0053] $X_{ag} = \gamma_1 (\text{계면활성제} + \text{중합체}) - \gamma_2 (\text{계면활성제})$

[0054] 시험된 것은 N-비닐피롤리돈 단독중합체 (PVP), N-비닐카프로락탐 단독중합체 (PVCap), 이들 2종 단량체의 공중합체 (P(VP-코-VCap)) (매 경우 평균 분자량 10,000 g/mol), 그리고 비닐피롤리돈/비닐숙신이미드 공중합체 (P(VP-코-VSuc); 평균 분자량 31,000 g/mol) 및 비닐피롤리돈/비닐피페리돈 공중합체 (P(VP-코-VPip); 평균 분자량 18,000 g/mol)이었다. 하기 표 1에 제공된 응집 파라미터들이 측정되었다:

[0055] <표 1>

계면활성제/중합체 시스템의 응집 파라미터

시스템	X_{ag}
LAS + PVP	4.7
LAS + PVCap	6.6
LAS + P(VP-코-VCap)	6.4
P(VP-코-VSuc)	5.0
P(VP-코-VPip)	5.5

[0056]

[0057] 알킬벤젠 술포네이트를 함유하는 세제 형태 배합물에서도 중합체 존재 및 부재하에서의 표면 장력을 측정하였다. 여기에서도 역시 중합체의 상호작용이 분명하게 구별가능하였다. 이는 세정 활성을 가지는 응집체의 형성이 단리된 계면활성제-중합체 시스템에 한정되는 현상이 아니라는 것을 입증하고 있다. 그보다는, 그것은 세정 적용분야에서 개선된 성능을 초래하는 적용-관련 효과이다.

[0058] 실시예 2: 동적 계면 장력을 통한 응집 파라미터 X_{ag} 의 측정

[0059] 25 °C에서 라우다 사의 TVT2 액적 부피 장력계를 사용하여, 이소프로필 미리스테이트와 관련하여 선형 알킬벤젠 술포네이트 (LAS; 디스포닐® LDBS 55) 0.2 g/L의 pH 8.5로 조정된 수용액의 동적 계면 장력 γ 를 측정하였다. 매 경우 시험될 중합체 0.2 g/L를 추가적으로 함유하는 것 이외에 다른 것은 동일한 용액을 사용하여 측정을 반복하였다. 측정은 각각 1분 후에 이루어졌다.

[0060] 시험된 것은 N-비닐피롤리돈 단독중합체 (PVP), N-비닐카프로락탐 단독중합체 (PVCap), 및 이들 2종 단량체의 공중합체 (P(VP-코-VCap)) (매 경우 평균 분자량 30,000 g/mol)이었다. 계면 장력은 일반적으로 표면 장력에 비해 눈에 띄게 더 낮은 값을 가지기 때문에, 표준화 계수 3을 사용함으로써, 표면 장력 측정으로부터 측정된 응집 파라미터의 값을 계면 장력 측정으로부터 측정된 값과 비교할 수 있었다:

[0061] $X_{ag} = 3 [\gamma_{1\text{계면}} (\text{계면활성제} + \text{중합체}) - \gamma_{2\text{계면}} (\text{계면활성제})]$

[0062] 하기 표 2에 제공된 응집 파라미터들이 측정되었다:

[0063] <표 2>

계면활성제/중합체 시스템의 응집 파라미터

시스템	X_{ag}
LAS + PVP	4.5
LAS + PVCap	6.0
LAS + P(VP-코-VCap)	6.0

[0064]

[0065] 실시예 3

[0066] 하기의 물질들을 그의 안정화 효과에 대하여 시험하였다: N-비닐피롤리돈/N,N-디메틸아크릴아미드 공중합체 (P(VP-코-DMA), 평균 분자량 15,000 g/mol); 비닐피롤리돈/비닐피페리돈 공중합체 (P(VP-코-VPip), 평균 분자량 18,000 g/mol); N-비닐피롤리돈/비닐숙신이미드 공중합체 (P(VP-코-VSuc), 평균 분자량 31,000 g/mol); N-비닐피롤리돈/N-비닐카프로락탐 공중합체 (P(VP-코-VCap), 평균 분자량 30,000 g/mol); 및 비교용으로 나트륨 폴리스티렌 술포네이트 (PSS) 및 술포네이트-중결 아크릴산 중합체의 나트륨 염 (아큐솔(Acusol)® 445N).

[0067] 이를 위하여, 0.04 mg/mL 농도의 (활성 효소 기준) 국제 특허 출원 WO 2012/080201 A2호의 서열 2에 따른 아미

노산 서열 (위치 99에 Glu (99E))을 포함하는 프로테아제를 50 °C pH 8.0인 0.1 M 트리스-완충제 중 상응 중합체 1 % 및 선형 C₁₀₋₁₃ 알킬벤젠 술포네이트 Na 염 1 %의 용액 중에서 인큐베이팅하면서, 프로테아제 활성에 대한 AAPF 시험에서의 측정에 의해 규칙적인 간격으로 활성을 조사하였다. 로그를 취하고 가성-1차 분해 동역학을 가정함으로써, 시간 경과에 따라 감소하는 활성을 사용하여 프로테아제 반감기를 측정하였다. 다음에, 그것을 1에서처럼 중합체가 없는 것 이외에 다른 것은 동일한 조성물을 포함하는 용액으로 표준화된 반감기와 관련시켰다.

[0068] 하기의 결과가 달성되었다:

[0069] <표 3>

중합체 사용시 반감기

중합체	반감기
P(VP-코-DMA)	2.3
P(VP-코-VPip)	3.0
P(VP-코-VSuc)	3.8
P(VP-코-VCap)	4.4
PSS	1.1
아큐솔® 445N	0.7

[0070]

[0071] 결과는 본 발명에 따라 사용된 중합체가 반감기 2.3 내지 4.4-배까지의 안정성 증가를 산출하는 반면, 다른 중합체로는 안정화가 달성될 수 없다는 것을 보여준다.

[0072] 실시예 4: 세척 시험

[0073] <표 4>

세제 조성물 (양은 중량%로 제공)

	A	B	C	D	E	F	G	H
C ₉₋₁₃ 알킬벤젠 술포네이트, Na 염	9	10	6	7	5	15	15	9
7 EO를 가진 C ₁₂₋₁₈ 지방 알콜	8	9	6	7	5	6	11	10
2 EO를 가진 C ₁₂₋₁₄ 지방 알콜 술포이트	-	-	8	7	10	2	2	5
C ₁₂₋₁₈ , 지방산, Na 염	4	3	3	3	4	2	4	7
시트르산	2	3	3	2	2	2	2	3
나트륨 히드록시드, 50%	3	3	2	3	3	3	3	4
붕산	1	1	1	1	1	1	1	1
푸라펙트 프라임 [®] 4000 L	2	4	0.7	0.2	0.7	1.2	2.2	3
스타인자임 [®] 12.0 L	1	0.5	0.25	0.125	1	0.5	0.5	0.5
바이오터치 [®] NCD	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
퍼폼	1	0.5	0.5	1	1	1	1	1
프로판디올	-	-	-	-	-	5	5	-
에탄올	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	5
PVA/말레인산 공중합체	0.1	-	0.1	-	-	-	-	-
광학 증백제	-	0.1	-	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
불투명화제	0.2	-	-	-	-	-	-	-
포스폰산, Na 염	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
본 발명에 본질적인 중합체	2	2	2	2	2	2	2	2
물	100까지							

[0074]

[0075] 가정용 세척기 (미엘레(Miele)[®] W 1514)에 3.5 kg의 면으로 제조된 깨끗한 동반 세탁물 및 시험 텍스타일, 그리고 오염물 발라스트(soil ballast)를 적재하고, 표 5에 제시된 표준 오염물들을 제공하였다. 평균 분자량 30,000 g/mol의 P(VP-코-VCap)를 포함하는 열거된 세제 C 75 mL를 투입하고, 40 °C에서 세척을 수행하였다. 시험 텍스타일의 현수 및 가압에 의한 건조 후, 분광광도측정법 (미놀타(Minolta) CR200-1)에 의해 그의 백색도를 측정하였다. 본 발명에 필수적인 중합체가 없는 것 이외에 다른 것은 동일한 조성물을 포함하는 세제로부터의 반사율 값 (Rd)의 차이를 5회 측정의 평균으로서 하기 표 5에 제공함은 물론, 5-반복 측정의 오차 (LSD)도 제공하였다.

[0076] <표 5>

세척 결과, %로 나타낸 반사율 값의 차이

	Rd	LSD
블루베리 주스	2.6	1.7
레드 와인-1	1.8	1.3
샐러드 드레싱/내추럴 블랙	2.2	1.5
티-1	2.4	1.1
티-2	1.2	0.7
티-3	1.3	0.8
커피	1.2	0.7
블랙 커런트 주스	3.1	2.3
블랙베리 주스-1	4.9	1.3
블랙베리 주스-2	4.5	1.8
레드 와인-2	2.9	1.1
카레	1.3	0.4
혈액	3.4	2.8
초콜릿 밀크/녹	6.9	4
코코아	3.1	2.4
초콜릿 푸딩	2.7	1.4
초콜릿 크림	3.6	2.3
포리지	2.5	1.9
빌베리 주스	6.3	2.4
초콜릿 무스	5.1	3.7
체리 주스	2.8	0.7
아삼-실론 티	2.1	0.8

[0077]

[0078] 본 발명에 따라 사용되는 활성 물질을 포함하는 세제가 상기 물질이 없다는 것 이외에 다른 것은 동일한 조성물을 포함하는 제제에 비해 상당히 더 우수한 세척 성능을 나타내었다.